



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **253 048 A1**

4(51) C 22 B 7/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 22 B / 294 860 3	(22)	01.10.86	(44)	06.01.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Straße des Friedens 8, Freiberg, 9200, DD
(72)	Löbel, Josef, Dr.-Ing., DD; Meißner, Larissa, Dipl.-Chem., SU

(54)	Verfahren zur Rückgewinnung von Edel- und Begleitmetallen aus Sekundärrohstoffen
------	--

(55) Verfahren, naßmetallurgisch, Rückgewinnung, Edelmetalle, Gold, Silber, Palladium, Buntmetalle, Laugung, Fällung, Elektrolyse, Vakuumdestillation

(57) Das Verfahren betrifft die Rückgewinnung von Edel- und Begleitmetallen aus plasthaltigen, edelmetallarmen Sekundärrohstoffen auf hydrometallurgischem Wege. Verfahrensgemäß werden diese Art von Sekundärrohstoffen mit Salpetersäure gelaugt, die daraus resultierende Suspension, die Metallnitratre gelöst und als Feststoff Gold und Zinndioxid enthält, wird abgetrennt und mit Schwefelsäure umgesetzt, der erhaltene Feststoff wird mit Wasser aufgenommen. Der Rückstand enthält Au, SnO₂ und PbSO₄. Die erhaltene Lösung, aus der Palladium und Silber mittels Kupfer zementiert werden, wird elektrolytisch entkupfert. Das Verfahren gewährleistet ein hohes Metallausbringen, benötigt nur einfache Ausrüstungen und ist umweltfreundlich, weil alle anfallenden Lösungen mittels Vakuumdestillation für den Wiedereinsatz im Verfahrensgang aufbereitbar sind.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Edel- und Begleitmetallen aus Sekundärrohstoffen auf hydrometallurgischem Wege, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - ein plasthaltiges, edelmetallarmes Material mit 30 bis 50%iger Salpetersäure unter Umwälzung des Materials gelaugt wird,
 - eine daraus resultierende salpetersaure Suspension, die Metallnitrate gelöst und Gold und Zinndioxid als Feststoffpartikel enthält, abgetrennt und mit Schwefelsäure in eine sulfatsaure Suspension umgesetzt wird, aus der Metallsulfate bei Temperaturen unter 25°C ausgefällt werden, worauf der die Sulfate enthaltene Feststoff von der verbleibenden Mutterlauge getrennt wird,
 - der die Sulfate enthaltende Feststoff mit Wasser gelöst wird und von einem unlöslichen Rückstand, der der Goldgewinnung zugeführt wird, getrennt wird,
 - aus der erhaltenen Lösung mittels Kupfer ein Silber-Palladium-Zementat ausgefällt wird,
 - die edelmetallfreie Lösung eine Entkupferungselektrolyse durchläuft
 - und die Mutterlauge aus der Stufe Metallsulfatfällung, der Endelektrolyt aus der Entkupferungselektrolyse sowie anfallende Waschlösungen in einer Vakuumdestillation angereichert und dem Prozeß wieder zugeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die salpetersaure Laugung in einer um eine horizontale Achse rotierenden Siebtrommel chargenweise durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die salpetersaure Lösung mehrere Chargen durchläuft und mit einem Kupfergehalt von mindestens 150g/l der Sulfatumsetzung zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bei der salpetersauren Laugung entstehenden Stickoxide zu Salpetersäure umgesetzt werden, die dem Prozeß wieder zugeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die salpetersaure Suspension mittels konzentrierter Schwefelsäure mit einem Säureüberschuß von $\geq 400 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ umgesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der bei der Sulfatauflösung verbleibende Rückstand, der im wesentlichen Gold, Zinndioxid und Bleisulfat enthält, mit Soda eingeschmolzen wird und aus dem erhaltenen Regulus über den thermischen Weg der Bleigewinnung Gold ausgewonnen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Silber-Palladium-Zementat der Silberelektrolyse zugeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Edelmetallen, insbesondere Gold, Silber, Palladium, und Begleitmetallen aus plasthaltigen metallarmen Sekundärrohstoffen auf hydrometallurgischem Wege.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die hohe Korrosionsbeständigkeit und gute elektrische Leitfähigkeit der Edelmetalle werden bevorzugt in der Elektronik und Mikroelektronik genutzt.

Zwangsläufig fällt in steigenden Mengen edelmetallhaltiger Schrott an, insbesondere Produktionsabfall und auch Amortisationsschrott, der nach Form, Aufbau und Zusammensetzung eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien umfaßt. Der hohe Anteil an Plast und der überwiegend geringe Metallgehalt sind charakteristisch für dies Schrott, der allgemein als Elektronikschrott bezeichnet wird.

Es ist allgemein üblich, edelmetallhaltige Sekundärrohstoffe, die nur einen geringen Edelmetallgehalt aufweisen, dem Schachtofenmüller der Bleigewinnung mit zuzuführen, da bekanntermaßen Edelmetalle von der Bleischmelze aufgenommen und aus dieser auf dem Wege der Bleiraffination oder durch Treibarbeit gewonnen werden können. Das Verfahren hat den Nachteil, daß von der Schlacke des Schachtofens ebenfalls geringe Mengen Edelmetalle aufgenommen werden, wodurch bedingt durch die Schlackenmenge bei niedrigem Edelmetallvorlauf ein relativ hoher prozentualer Anteil der Edelmetalle der Gewinnung über das Werkblei verloren gehen kann. Außerdem führen Plaste unter den reduzierenden Bedingungen des Schachtofenprozesses zu organischen Pyrolyseprodukten, die aus Umweltgründen zusätzliche Maßnahmen zur Abgasreinigung erfordern. Die aus PVC-Anteilen resultierenden chloridhaltigen Flugstäube sind außerdem unangenehme metallurgische Zwischenprodukte, die hohe Metallwerte binden und deren Aufarbeitung ebenfalls aufwendige Maßnahmen erforderlich macht.

Es ist ferner bekannt, edelmetall- und plasthaltigen Elektronikschrott zunächst einer Verbrennungsanlage zuzuführen und den metallischen Rückstand zusammen mit Kupfer, Soda und Borax einzuschmelzen. In einer anschließenden elektrolytischen

Kupferraffination werden die Edelmetalle in einem Anodenschlamm angereichert, der nach bekannten Verfahren der Edelmetallgewinnung aufgearbeitet werden kann (Williams, D. P. u. a. Recovery of precious metals from electronic scrap, Prec. met. 1982, Proc. 6th. Int. Prec. Met. Conf., June 1982 S.555-565). Das Verfahren erfordert eine separate spezielle Verbrennungseinrichtung und Abgasreinigung, um sowohl Forderungen des Umweltschutzes als auch der verlustlosen Gewinnung der Schwermetalle und insbesondere der Edelmetalle Rechnung zu tragen.

Nach jüngsten Angaben erfolgt eine Verarbeitung von Elektronikschrott in der Kupferhütte über die Stufen Schachtofen, Konverter, Anodenofen, Elektrolyse, wobei die Edelmetalle ebenfalls im Anodenschlamm angereichert werden (Kaltenböck, F. J. u. a. Electronics Scrap Processing at Brixlegg Copper Works, Metall 39 [1985] 11, S. 1047-1048). Es ist aber von Nachteil, daß die Arbeit über mehrere thermische Stufen zu Zwischen- und Abprodukten führt, die Edelmetallverzettelungen und -verluste und damit ein niedriges Edelmetallausbringen zur Folge haben. Es sind auch Hinweise auf eine naßchemische Aufarbeitung bekannt geworden. So wurde die cyanidische Laugung in Erwägung gezogen. Eine großtechnische Anwendung ist jedoch wegen der Toxizität des Lösungsmittels und der damit verbundenen Gefahren für Mensch und Umwelt auszuschließen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein hydrometallurgisches Verfahren vorzuschlagen, das in großtechnischem Maßstab die Aufarbeitung plasthaltiger, edelmetallarmer Rücklaufmaterialien gewährleistet und eine verlustarme und umweltfreundliche Rückgewinnung der Edelmetalle und der Begleitmetalle gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen, leicht realisierbaren, naßchemischen Verfahrens, das mit hohem Ausbringen die Edel- und Begleitmetalle aus metallarmen, plasthaltigen Abfällen in Produkte überführt, aus denen mit bekannten Maßnahmen die Edelmetalle gewinnbar sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein plasthaltiges, edelmetallarmes Material, das erforderlichenfalls eine Vorzerkleinerungsstufe durchlaufen hat, in Salpetersäure gelaugt, die vorzugsweise eine Ausgangskonzentration von 30 bis 60% besitzt. Die salpetersaure Laugung erfolgt unter ständiger Umwälzung des zu behandelnden Gutes und wird zweckmäßig chargenweise in einer um eine horizontale Achse rotierenden Siebtrommel durchgeführt. Außer Zinn, das beim Lösen als unlösliche Zinnsäure ausfällt und Gold, das nicht angegriffen wird, werden alle anderen metallischen Bestandteile in Lösung gebracht unter Entwicklung von Stickoxiden, die durch eine Absorptionskolonne abgesaugt werden, wobei die Stickoxide in bekannter Weise zu Salpetersäure regeneriert und in den Prozeß zurückgeführt werden können. Eine gleichmäßige Dosierung der Salpetersäure während der Laugung verhindert eine Überhitzung der Lösungen und die Entstehung von Emissionsspitzen an Stickoxid. Die salpetersaure Lösung kann mehrmals die Stufe der Laugung durchlaufen, um eine Kupferkonzentration von mindestens 150 g/l zu erreichen. Bei der Laugung erfolgt die vollständige Trennung des abzustoßenden Plastmaterials von den Wertmetallen. Der metallfreie Plastanteil wird zunächst von der Lösung und von metallhaltigen Partikeln, die in der Lösung suspendiert sind, getrennt. Die unfiltrierte salpetersaure Suspension wird einer Stufe zur Auskristallisation von Metallsulfaten mittels konzentrierter Schwefelsäure zugeführt. Unter Zugabe eines Schwefelsäureüberschusses (≥ 400 g/l) werden die Nitrate in Sulfate umgewandelt und kristallisieren aus. Nach dem Abkühlen der Lösungen auf Raumtemperatur werden Mutterlauge und Kristalle getrennt. Der sulfathaltige Niederschlag wird anschließend mit Wasser gelöst. Gold, Bleisulfat und Zinnsäure verbleiben in einem Rückstand, der durch Filtration abgeschieden werden kann. Dieser Rückstand wird vorzugsweise nach dem Waschen und Trocknen durch Schmelzen mit Soda zu einem Regulus verarbeitet oder wird direkt dem Eintränkprozeß im Bleiweg zugeführt. Aus der Sulfatlösung wird Silber und Palladium durch Zementation mittels Kupfer bis auf Restmengen < 10 mg/g abgeschieden. Das Silber-Palladium-Zementat dient der direkten Gewinnung der Edelmetalle nach bekannten Schritten. Die edelmetallfreie Sulfatlösung wird einer elektrolytischen Kupferabscheidung unterworfen. Mutterlauge der Kristallisationsstufe, Endelektrolyt der Kupferelektrolyse und Waschwasser werden durch Vakuumdestillation angereichert und in einen für die Wiederverwendung in der Verarbeitungstechnologie geeigneten Zustand gebracht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden:

100 kg Schrott, bestehend aus Steckverbindern, Leiterplatten u. ä., mit einem Schüttgewicht bei loser Schüttung von $0,5 \text{ t/m}^3$ und der Zusammensetzung: Plastanteil — 89%; Metallanteil — 9%; davon Cu — 7%; Au — 0,06%; Ag — 0,2%; Pd — 0,1%; Sn + Pb — ca. 1%, wird mit 30%iger Salpetersäure im Verhältnis flüssig:fest = 0,67 5-6 h einer Temperatur von 35°C in einer geschlossenen rotierenden Siebtrommel gelaugt. Der Verbrauch an Salpetersäure beträgt ca. 150 g/kg Schrott.

Die metallfreie Plaste wird aus der Siebtrommel genommen, gewaschen und einer zweckentsprechenden Plastverarbeitung oder der Vernichtung zugeführt. Im Behälter, in den die rotierende Siebtrommel eintaucht, befinden sich nach der Laugung die salpetersaure Metallsalzlösung und metallhaltige Partikel, die mechanisch von den Plastteilen abgetragen, aber nicht gelöst werden, das sind insbesondere Goldfitter aus Kontaktvergoldungen und Zinndioxid, das bei salpetersaurer Lösung von Blei-Zinn-Lot entsteht.

Dieser Suspension, die aus Metallnitratlösung, Goldfitter und SnO_2 besteht und die ca. Cu — 150 g/l, Pd — 1,55 g/l, Ag — 3,1 g/l, Pb — 8,5 g/l enthält, wird in einer Stufe der Kristallisation konzentrierte Schwefelsäure im Volumenverhältnis Lösung: H_2SO_4 = 2,5 zugesetzt. Bei Abkühlung auf Raumtemperatur kristallisieren die Schwermetalle als Sulfate aus. Es werden 40 kg Sulfate, die auch das gesamte Gold und Zinndioxid enthalten, von ca. 48 l Mutterlauge getrennt, die über eine Verdampferstufe in den Kreislauf zurückgeführt wird. In einem Lösegefäß werden die Sulfatkristalle in Wasser gelöst, wobei Gold, Zinndioxid und Bleisulfat in einem Rückstand verbleiben, der von der Sulfatlösung durch Filtration getrennt und der Goldgewinnung direkt zugeführt wird. Aus der Sulfatlösung, die Cu — 102 g/l; Pd — 0,98 g/l; Ag — 2,0 g/l enthält, werden Silber

und Palladium mittels Kupfer unter Erwärmung der Lösungen auf 40°C–50°C zementiert. Die im wesentlichen edelmetallfreie Lösung ($\text{Pd} + \text{Ag} < 10 \text{ mg/l}$) wird in einer Entkupferungselektrolyse unter Verwendung von Anoden aus plattiertem Titan bei $\text{DK} = 80 - 120 \text{ A/m}^2$ bis auf einen Restgehalt an Kupfer im Endelektrolyt von 10–15 g/l entkupfert. Das Silber-Palladium-Zementat mit einem Gehalt von 66% Ag und 34% Pd wird direkt der Silberelektrolyse zugeführt.

Weitere Begleitmetalle, die im plasthaltigen Vorlaufmaterial enthalten sind, wie Eisen, Nickel, Zinn, Mangan, reichern sich im wesentlichen im Endelektrolyt an und fallen bei dessen Aufarbeitung in der Stufe der Vakuumdestillation als Sulfatschlamm aus, der entsprechenden Stufen der Nickel- oder Zinnengewinnung zugeführt werden kann.

Das Verfahren gewährleistet, daß auf einem einfachen Wege ein hohes Ausbringen an Wertmetallen erreicht wird (Ag, Pd, Au, Cu > 97%). Es sind nur einfach zu realisierende Ausrüstungen erforderlich. Verfahrensgemäß entstehen keine umweltschädigenden Abprodukte. Mutterlauge der Kristallisationsstufe, Endelektrolyt der Entkupferungselektrolyse und Waschwässer werden in einer Stufe der Vakuumdestillation bei Temperaturen von 32°C–70°C und einem Unterdruck von 94–96 kPa getrennt und in die entsprechenden Stufen des Verarbeitungsprozesses zurückgeführt.